

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

19. FEB. 2001

349
19.04. 5/12.4. 05.08.11308
02040

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 9036/4 PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/09/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 17/09/1999
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 08959			
Anmelder ANALYTIK JENA AG et al.			

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
- ☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.
- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das
- ☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

- ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- ☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

- ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- ☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 1

- ☒ wie vom Anmelder vorgeschlagen
- ☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
- ☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.
- ☐ keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 G01N21/72

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 35 21 529 A (BERNDT HARALD DIPL CHEM DR) 17. Dezember 1987 (1987-12-17) Ansprüche; Abbildungen 5,6,8 Spalte 8, Zeile 42 - Zeile 61 ---	1,6,8
A	DE 28 05 137 A (BODENSEEWERK PERKIN ELMER CO) 4. Oktober 1984 (1984-10-04) Anspruch 41; Abbildung 1 ---	1
A	DE 27 45 148 A (BODENSEEWERK PERKIN ELMER CO) 11. Dezember 1980 (1980-12-11) das ganze Dokument ---	1,2
A	DE 26 40 285 A (BODENSEEWERK PERKIN ELMER CO) 22. November 1984 (1984-11-22) Spalte 6, Zeile 28 - Zeile 47; Ansprüche; Abbildungen 1-3,6 ---	1,3,6

	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. November 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15.02.01

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Erber

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 1 425 188 A (SHANDON SOUTHERN INSTR LTD) 18. Februar 1976 (1976-02-18) das ganze Dokument ---	1,2
A	EP 0 356 566 A (PERKIN ELMER CORP) 7. März 1990 (1990-03-07) Zusammenfassung Spalte 6, Zeile 11 - Spalte 7, Zeile 56; Ansprüche; Abbildungen 1-4 ---	1,2,6,7
A	EP 0 296 480 A (PERKIN ELMER CORP) 28. Dezember 1988 (1988-12-28) Spalte 6, Zeile 34 - Zeile 46; Ansprüche; Abbildungen 1-3 Zusammenfassung ---	1,3,12
A	CONVER T S ET AL: "New developments in thermospray sample introduction for atomic spectrometry" SPECTROCHIMICA ACTA, PART B, Bd. 52, 1997, Seiten 1087-1104, XP002901382 das ganze Dokument ---	1-3
A	KOROPCHAK J A ET AL: "Thermospray sample introduction to atomic spectrometry" CRITICAL REVIEWS IN ANALYTICAL CHEMISTRY, Bd. 23, Nr. 3, 1992, Seiten 113-141, XP002901383 das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08959

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3521529 A	02-01-1987	AU 583630 B	04-05-1989
		AU 5887886 A	18-12-1986
		DE 3671103 D	13-06-1990
		EP 0208901 A	21-01-1987
		US 4886359 A	12-12-1989
DE 2805137 A	09-08-1979	DE 2857729 C	05-01-1983
		GB 2013621 A,B	15-08-1979
		JP 54111885 A	01-09-1979
		US 4312591 A	26-01-1982
DE 2745148 A	12-04-1979	KEINE	
DE 2640285 A	09-03-1978	US 4147434 A	03-04-1979
GB 1425188 A	18-02-1976	KEINE	
EP 0356566 A	07-03-1990	AU 618121 B	12-12-1991
		AU 4094989 A	08-03-1990
		DE 3876803 D	28-01-1993
		DE 3876803 T	09-06-1993
		JP 2196947 A	03-08-1990
		US 4981356 A	01-01-1991
EP 0296480 A	28-12-1988	DE 3720289 A	29-12-1988
		AU 602098 B	27-09-1990
		AU 1817488 A	22-12-1988
		DE 3876018 A	24-12-1992
		DE 3876018 T	06-05-1993
		JP 1094243 A	12-04-1989
		JP 2633628 B	23-07-1997
		US 4895443 A	23-01-1990

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

NIESTROY, Manfred
Geyer, Fehners & Partner
Sellierstrasse 1
07745 Jena
ALLEMAGNE

Patentanwärter GEYER, FEHNERS & PARTNER	
Eing.	21. DEZ. 2000
1825	
EF	ADSF VP

Date of mailing (day/month/year) 12 December 2000 (12.12.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 9036/4 PCT	
International application No. PCT/EP00/08959	International filing date (day/month/year) 14 September 2000 (14.09.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 17 September 1999 (17.09.99)
Applicant ANALYTIK JENA AG et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
17 Sept 1999 (17.09.99)	199 44 650.4	DE	28 Nove 2000 (28.11.00)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer Khemais BRAHMI Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

NIESTROY, Manfred
 Geyer, Fehners & Partner Patentanwälte
 Sellierstrasse 1
 07745 Jena
 ALLEMAGNE

GEYER, FEHNERS + PARTNER

Eing: 06. NOV. 2000

1503

EF

AbsF

VP

Date of mailing (day/month/year) 26 October 2000 (26.10.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 9036/4 PCT	International application No. PCT/EP00/08959

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

ANALYTIK JENA AG (for all designated States except US)

BERNDT, Harald et al (for US)

International filing date : 14 September 2000 (14.09.00)
 Priority date(s) claimed : 17 September 1999 (17.09.99)
 Date of receipt of the record copy
 by the International Bureau : 13 October 2000 (13.10.00)
 List of designated Offices :

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE
 National : CN, KR, US

ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase
☒ confirmation of precautionary designations
☒ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer: Peggy Steunenberg
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

PCT

ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird.

Vom Anmeldeamt auszufüllen

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00 / 08959

(14.09.00)

14 SEP 2000

Internationales Anmeldedatum

EUROPEAN PATENT OFFICE

PCT INTERNATIONAL APPLICATION

Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht)
(max. 12 Zeichen) 9036/4 PCT

Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG

Vorrichtung zum Atomisieren von flüssigen Proben

Feld Nr. II ANMELDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Analytik Jena AG
Konrad-Zuse-Strasse 1

07745 Jena

DE

☐ Diese Person ist gleichzeitig Erfinder

Telefonnr.:

03641/ 2 01 - 0

Telefaxnr.:

03641/ 2 01 - 1 60

Fernschreibnr.:

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐

alle Bestimmungsstaaten

☒

alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐

nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐

die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

BERNDT, Harald
Auf der Bokkenbredde 48

44287 Dortmund

DE

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☒ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐

alle Bestimmungsstaaten

☐

alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒

nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐

die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☒ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.

Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT

Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als:

☒

Anwalt

☐

gemeinsamer Vertreter

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)

NIESTROY, Manfred
Patentanwälte
GEYER; FEHNERS & PARTNER
Sellierstrasse 1
07745 Jena / DE

Telefonnr.:

03641/29 15 - 0

Telefaxnr.:

03641/29 15 21

Fernschreibnr.:

☐ **Zustellanschrift:** Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist.

Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

GÁSPÁR, Attila
Karoli G. u. 7. I/3

4032 Debrecen

HU

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☒ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

HU

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

HU

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☐ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☐ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☐ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐ alle Bestimmungsstaaten

☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☐ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.

Feld Nr. V BESTIMMUNG VON STAATEN

Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen (bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen muß angekreuzt werden):

Regionales Patent

- ☐ **AP ARIPO-Patent:** GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swasiland, UG Uganda, ZW Simbabwe und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist
- ☐ **EA Eurasisches Patent:** AM Armenien, AZ Aserbaidshan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ **EP Europäisches Patent:** AT Österreich, BE Belgien, CH und LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☐ **OA OAPI-Patent:** BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, CM Kamerun, GA Gabun, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben)

Nationales Patent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben):

- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AE Vereinigte Arabische Emirate | <input type="checkbox"/> LR Liberia |
| <input type="checkbox"/> AL Albanien | <input type="checkbox"/> LS Lesotho |
| <input type="checkbox"/> AM Armenien | <input type="checkbox"/> LT Litauen |
| <input type="checkbox"/> AT Österreich | <input type="checkbox"/> LU Luxemburg |
| <input type="checkbox"/> AU Australien | <input type="checkbox"/> LV Lettland |
| <input type="checkbox"/> AZ Aserbaidshan | <input type="checkbox"/> MD Republik Moldau |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnien-Herzegowina | <input type="checkbox"/> MG Madagaskar |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados | <input type="checkbox"/> MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgarien | <input type="checkbox"/> MN Mongolei |
| <input type="checkbox"/> BR Brasilien | <input type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus | <input type="checkbox"/> MX Mexiko |
| <input type="checkbox"/> CA Kanada | <input type="checkbox"/> NO Norwegen |
| <input type="checkbox"/> CH und LI Schweiz und Liechtenstein | <input type="checkbox"/> NZ Neuseeland |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China | <input type="checkbox"/> PL Polen |
| <input type="checkbox"/> CU Kuba | <input type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input type="checkbox"/> CZ Tschechische Republik | <input type="checkbox"/> RO Rumänien |
| <input type="checkbox"/> DE Deutschland | <input type="checkbox"/> RU Russische Föderation |
| <input type="checkbox"/> DK Dänemark | <input type="checkbox"/> SD Sudan |
| <input type="checkbox"/> EE Estland | <input type="checkbox"/> SE Schweden |
| <input type="checkbox"/> ES Spanien | <input type="checkbox"/> SG Singapur |
| <input type="checkbox"/> FI Finnland | <input type="checkbox"/> SI Slowenien |
| <input type="checkbox"/> GB Vereinigtes Königreich | <input type="checkbox"/> SK Slowakei |
| <input type="checkbox"/> GD Grenada | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input type="checkbox"/> GE Georgien | <input type="checkbox"/> TJ Tadschikistan |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia | <input type="checkbox"/> TR Türkei |
| <input type="checkbox"/> HR Kroatien | <input type="checkbox"/> TT Trinidad und Tobago |
| <input type="checkbox"/> HU Ungarn | <input type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesien | <input type="checkbox"/> UG Uganda |
| <input type="checkbox"/> IL Israel | <input checked="" type="checkbox"/> US Vereinigte Staaten von Amerika |
| <input type="checkbox"/> IN Indien | |
| <input type="checkbox"/> IS Island | |
| <input type="checkbox"/> JP Japan | <input type="checkbox"/> UZ Usbekistan |
| <input type="checkbox"/> KE Kenia | <input type="checkbox"/> VN Vietnam |
| <input type="checkbox"/> KG Kirgisistan | <input type="checkbox"/> YU Jugoslawien |
| <input type="checkbox"/> KP Demokratische Volksrepublik Korea | <input type="checkbox"/> ZA Südafrika |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republik Korea | <input type="checkbox"/> ZW Simbabwe |
| <input type="checkbox"/> KZ Kasachstan | |
| <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia | |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka | |

Kästchen für die Bestimmung von Staaten, die dem PCT nach der Veröffentlichung dieses Formblatts beigetreten sind:

Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen: Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung einer Bestimmung erfolgt durch die Einreichung einer Mitteilung, in der diese Bestimmung angegeben wird, und die Zahlung der Bestimmungs- und der Bestätigungsgebühr. Die Bestätigung muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen.)

Zusatzfeld Wird dieses Zusatzfeld nicht benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.

1. Wenn der Platz in einem Feld nicht für alle Angaben ausreicht: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. ..." [Nummer des Feldes angeben] und machen die Angaben entsprechend der in dem Feld, in dem der Platz nicht ausreicht, vorgeschriebenen Art und Weise, insbesondere:
- (i) Wenn mehr als zwei Anmelder und/oder Erfinder vorhanden sind und kein "Fortsetzungsblatt" zur Verfügung steht: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. III" und machen für jede weitere Person die in Feld Nr. III vorgeschriebenen Angaben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.
 - (ii) Wenn in Feld Nr. II oder III die Angabe "die im Zusatzfeld angegebenen Staaten" angekreuzt ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. II", "Fortsetzung von Feld Nr. III" bzw. "Fortsetzung von Feld Nr. II und Nr. III" und geben den Namen des Anmelders oder die Namen der Anmelder an und neben jedem Namen den Staat oder die Staaten (und/oder ggf. ARIPO-, eurasisches, europäisches oder OAPI-Patent), für die die bezeichnete Person Anmelder ist.
 - (iii) Wenn der in Feld Nr. II oder III genannte Erfinder oder Erfinder/Anmelder nicht für alle Bestimmungsstaaten oder für die Vereinigten Staaten von Amerika als Erfinder benannt ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. II", "Fortsetzung von Feld Nr. III" bzw. "Fortsetzung von Feld Nr. II und Nr. III" und geben den Namen des Erfinders oder die Namen der Erfinder an und neben jedem Namen den Staat oder die Staaten (und/oder ggf. ARIPO-, eurasisches, europäisches oder OAPI-Patent), für die die bezeichnete Person Erfinder ist.
 - (iv) Wenn zusätzlich zu dem Anwalt oder den Anwälten, die in Feld Nr. IV angegeben sind, weitere Anwälte bestellt sind: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. IV" und machen für jeden weiteren Anwalt die entsprechenden, in Feld Nr. IV vorgeschriebenen Angaben.
 - (v) Wenn in Feld Nr. V bei einem Staat (oder bei OAPI) die Angabe "Zusatzpatent" oder "Zusatzzertifikat," oder wenn in Feld Nr. V bei den Vereinigten Staaten von Amerika die Angabe "Fortsetzung" oder "Teilfortsetzung" hinzugefügt wird: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. V" und geben den Namen des betreffenden Staats (oder OAPI) an und nach dem Namen jedes solchen Staats (oder OAPI) das Aktenzeichen des Hauptschutzrechts oder der Hauptschutzrechtsanmeldung und das Datum der Erteilung des Hauptschutzrechts oder der Einreichung der Hauptschutzrechtsanmeldung.
 - (vi) Wenn in Feld Nr. VI die Priorität von mehr als drei früheren Anmeldungen beansprucht wird: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. VI" und machen für jede weitere frühere Anmeldung die entsprechenden, in Feld Nr. VI vorgeschriebenen Angaben.
 - (vii) Wenn in Feld Nr. VI die frühere Anmeldung eine ARIPO Anmeldung ist: In diesem Fall schreiben Sie "Fortsetzung von Feld Nr. VI" und geben, unter Angabe der Nummer der Zeile, in der die die frühere Anmeldung betreffenden Angaben gemacht sind, mindestens einen Staat an, der Mitglied der Pariser Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung erfolgte.
2. Wenn, im Hinblick auf die Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen in Feld Nr. V, der Anmelder Staaten von dieser Erklärung ausnehmen möchte: In diesem Fall schreiben Sie "Bestimmung(en), die von der Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen ausgenommen ist(sind)" und geben den Namen oder den Zweibuchstaben-Code jedes so ausgeschlossenen Staates an.
3. Wenn der Anmelder für irgendein Bestimmungsamt die Vorteile nationaler Vorschriften betreffend unschädliche Offenbarung oder Ausnahmen von der Neuheitsschädlichkeit in Anspruch nimmt: In diesem Fall schreiben Sie "Erklärung betreffend unschädliche Offenbarung oder Ausnahmen von der Neuheitsschädlichkeit" und geben im folgenden die entsprechende Erklärung ab.

Fortsetzung zu Feld Nr. IV: WEITERE VERTRETER

GEYER, Werner
FEHNERS, Klaus
STÖRLE, Christian

Patentanwälte
GEYER, FEHNERS & PARTNER
Perhamerstrasse 31
80687 München
DE

Telefon: 089/ 5 46 15 20
Telefax: 089/ 5 46 03 92
Telegramme: gefepat muenchen

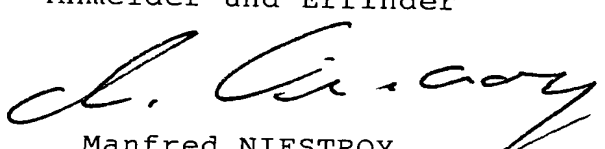
Feld Nr. VI PRIORITÄTSANSPRUCH		<input type="checkbox"/> Weitere Prioritätsansprüche sind im Zusatzfeld angegeben.		
Anmelddatum der früheren Anmeldung (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen der früheren Anmeldung	Ist die frühere Anmeldung eine:		
		nationale Anmeldung: Staat	regionale Anmeldung:* regionales Amt	internationale Anmeldung: Anmeldeamt
Zeile (1) (17.09.1999) 17. September 1999	199 44 650.4	DE		
Zeile (2)				
Zeile (3)				

☐ Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der oben in der (den) Zeile(n) _____ bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem internationalen Büro zu übermitteln (nur falls die frühere Anmeldung(en) bei dem Amt eingereicht worden ist(sind), das für die Zwecke dieser internationalen Anmeldung Anmeldeamt ist)

* Falls es sich bei der früheren Anmeldung um eine ARIPO-Anmeldung handelt, so muß in dem Zusatzfeld mindestens ein Staat angegeben werden, der Mitgliedstaat der Pariser Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung eingereicht wurde.

Feld Nr. VII INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE			
Wahl der internationalen Recherchenbehörde (ISA) (falls zwei oder mehr als zwei internationale Recherchen- behörden für die Ausführung der internationalen Recherche zuständig sind, geben Sie die von Ihnen gewählte Behörde an; der Zweibuchstaben-Code kann benutzt werden):	Antrag auf Nutzung der Ergebnisse einer früheren Recherche; Bezugnahme auf diese frühere Recherche (falls eine frühere Recherche bei der internationalen Recherchenbehörde beantragt oder von ihr durchgeführt worden ist):		
ISA / EPA	Datum (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen	Staat (oder regionales Amt)

Feld Nr. VIII KONTROLLISTE; EINREICHUNGSSPRACHE	
Diese internationale Anmeldung enthält die folgende Anzahl von Blättern: Antrag : 5 Beschreibung (ohne Sequenzprotokollteil) : 13 Ansprüche : 3 Zusammenfassung : 1 Zeichnungen : 4 Sequenzprotokollteil der Beschreibung : Blattzahl insgesamt : 26	Dieser internationalen Anmeldung liegen die nachstehend angekreuzten Unterlagen bei: 1. <input checked="" type="checkbox"/> Blatt für die Gebührenberechnung 2. <input type="checkbox"/> Gesonderte unterzeichnete Vollmacht 3. <input type="checkbox"/> Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden): 4. <input type="checkbox"/> Begründung für das Fehlen einer Unterschrift 5. <input type="checkbox"/> Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch folgende Zeilennummer gekennzeichnet: 6. <input type="checkbox"/> Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache: 7. <input type="checkbox"/> Gesonderte Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen oder anderem biologischen Material 8. <input type="checkbox"/> Protokoll der Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenzen in computerlesbarer Form 9. <input type="checkbox"/> Sonstige (einzeln auflisten):
Abbildung der Zeichnungen, die mit der Zusammenfassung veröffentlicht werden soll (Nr.): 1	Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht wird:

Feld Nr. IX UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS ODER DES ANWALTS	
Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig aus dem Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterzeichnet.	
als Patentanwalt/Vertreter für alle Anmelder und Erfinder	
 Manfred NIESTROY	
(13.09.00)	

Vom Anmeldeamt auszufüllen	
1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung:	14 SEP 2000 (14.09.2000)
3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:	2. Zeichnungen <input checked="" type="checkbox"/> eingegangen: <input type="checkbox"/> nicht eingegangen:
4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:	
5. Internationale Recherchenbehörde (falls zwei oder mehr zuständig sind): ISA /	6. <input type="checkbox"/> Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchegebühr aufgeschoben

Vom Internationalen Büro auszufüllen	
Datum des Eingangs des Aktenexemplars beim Internationalen Büro:	

Deutsches Patent- und Markenamt

München, den 9. Februar 2000

Telefon: (0 89) 21 95 - 3204

Aktenzeichen: 199 44 650.4

Anmelder:

S.Adr.

Institut für Spektrochemie

14. Feb. 2000

Deutsches Patent- und Markenamt · 80297 München

Gesellschaft zur Förderung der
Spektrochemie und angewandten
Spektroskopie e.V.
Bunsen-Kirchhoff-Str. 11

Ihr Zeichen: PAT-BER-2

Bitte Aktenzeichen und Anmelder bei
allen Eingaben und Zahlungen angeben

44139 Dortmund

Zutreffendes ist angekreuzt ☒ und/oder aus ausgefüllt

Ergebnis einer Druckschriftenermittlung

Auf den Antrag des

wirksam am 1. Oktober 1999 gemäß ☒ § 43 Patentgesetz ☐ § 7 Gebrauchsmustergesetz
sind die auf den beigefügten Anlagen angegebenen öffentlichen Druckschriften ermittelt worden.

Ermittelt wurde in folgenden Patentklassen:

Klasse/Gruppe	Prüfer	Patentabt.
G01N 21/72,21/74,21/71	Dr.Trumm	52

Die Recherche im Deutschen Patent- und Markenamt stützt sich auf die Patentliteratur folgender Länder und Organisationen:

Deutschland (DE,DD), Österreich, Schweiz, Frankreich, Großbritannien, USA, Japan (Abstracts),
UDSSR (Abstracts), Europäisches Patentamt, WIPO.

Recherchiert wurde außerdem in folgenden Datenbanken:

Anlagen:

Anlagen 1, 2 und 3 zur Mitteilung der ermittelten Druckschriften

Patentabteilung 11
Recherchen-Leitstelle

10 Druckschrift(en) bzw. Ablichtung(en)



P 2251 05/99 06.95	Annahmestelle und Nachbriefkasten nur Zweibrückenstraße 12	Dienstgebäude Zweibrückenstraße 12 (Hauptgebäude) Zweibrückenstraße 5-7 (Breiterhof) Cincinnatistraße 64 Rosenheimer Straße 116 Balanstraße 59	Hausadresse (für Fracht) Deutsches Patent- und Markenamt Zweibrückenstraße 12 80331 München	Telefon (089) 2195-0 Telefax (089) 2195-2221 Internet-Adresse http://www.patent-und-markenamt.de	Bank: Landeszentralbank München 700 010 54 (BLZ 700 000 00)
	Schnellbahnananschluß im Münchner Verkehrs- und Tarifverbund (MVV):	Zweibrückenstraße 12 (Hauptgebäude), Zweibrückenstraße 5-7 (Breiterhof): S1 - S8 Isartor	Rosenheimer Str. 116 / Balanstraße 59 Alle S-Bahnen Richtung Ostbahnhof, ab Ostbahnhof Buslinien 45 / 95 / 96 / 198 Haltestelle Kustermannpark	Cincinnatistraße 64 S2 Fasangarten Bus 98 oder 99	

199 44 650.4

Deutsches Patent- und Markenamt · 80297 München

Anlage 1

zur Mitteilung über die ermittelten Druckschriften
gemäß § 43 des Patentgesetzes

Druckschriften:

DE 28 05 137 C2
DE 27 45 148 B2
GB 14 25 188

DE 26 40 285 C2
DE 35 21 529 A1

Literatur:

KEIL, R.: Verbesserung der Empfindlichkeit in der Flammen-Atomabsorptions-Analyse durch Einsatz eines Quarzrohres mit Längsschlitz in den Atomisierungsraum. In: Fresenius Z. Anal. Chem. 1984, 319, S.391-394;
KOROPCHAK, John A., WINN, Daniel H.: Thermospray sample introduction for atomic spectrometry. In: trends in analytical chemistry, Vol.6, No.7, 1987, S.171-175;
IVANOVA, E., et.al.: Hydraulic high-pressure nebulization sample introduction for direct analysis or on-line matrix separation and trace preconcentration in flame AAS. In: Fresenius J. Anal. Chem. 1992, 342, S.47-50;
BLAKLEY, C.R., VESTAL, M.L.: Thermospray Interface for Liquid Chromatography/Mass Spectrometry. In: Anal. Chem. 1983, 55, S.750-754;
WANG, Jin, MARSHALL, William D.: Metal Speciation by Supercritical Fluid Extraction with On-Line Detection by Atomic Absorption Spectrometry. In:

Bitte Anmelder/Inhaber + Aktenzeichen bei allen Eingaben angeben; bei Zahlungen auch Verwendungszweck. Hinweise auf der Rückseite beachten!

Annahmestelle und
Nachbriefkasten
nur
Zweibrückenstr. 12

Dienstgebäude
Zweibrückenstr. 12 (Hauptgebäude)

Hausadresse (für Fracht)
Deutsches Patent- und Markenamt
Zweibrückenstr. 12
80331 München

Telefon (089) 2195-0
Telefax (089) 2195-2221

Internet:
<http://www.patent-und-markenamt.de>

Bankverbindung
Landeszentralbank München
700 010 54 (BLZ 700 000 00)

199 44 650.4

Deutsches Patent- und Markenamt · 80297 München

Anlage 2

zur Mitteilung über die ermittelten Druckschriften
gemäß § 43 des Patentgesetzes

Sonstiges:

\$ Anal. Chem. 1994, 66, S.3900-3907;

Deutsches Patent- und Markenamt

80297 München

Anlage 2

zur Mitteilung der ermittelten Druckschriften

Aktenzeichen

199 44 650.4

Erläuterungen zu den ermittelten Druckschriften:			
1	2		3
Kate- gorie	Ermittelte Druckschriften/Erläuterungen		Betrifft Anspruch
Y	GB	14 25 188	ganzes Dok.
Y	DE	26 40 285 C2	Fig.1
Y	DE	27 45 148 B2	g.D.
A	DE	28 05 137 C2	Fig.1
A,D	DE	35 21 529 A1	g.D.
Y	KEIL,R.: Verbesserung der Empfindlichkeit in der Flammen- Atomabsorptions-Analyse durch Einsatz eines Quarzrohres mit Längsschlitz in den Atomisierungsraum. In: Fresenius Z. Anal. Chem. 1984, 319, S.391-394; Abb.1		1,4
Y	KOROPCHAK,John A., WINN,Daniel H.: Thermospray sample introduction for atomic spectrometry. In: trends in analytical chemistry, Vol.6, No.7, 1987, S.171-175; Fig.3		1-3,5,10
A	IVANOVA,E., et.al.: Hydraulic high-pressure nebulization sample introduction for direct analysis or on-line matrix separation and trace preconcentration in flame AAS. In: Fresenius J. Anal. Chem. 1992, 342, S.47-50; ganzes Dokument		1,5,6,8,10
A	BLAKLEY,C.R., VESTAL,M.L.: Thermospray Interface for Liquid Chromatography/Mass Spectrometry. In: Anal. Chem. 1983, 55, S.750-754; Fig.1		
A	WANG,Jin, MARSHALL,William D.: Metal Speciation by Supercritical Fluid Extraction with On-Line Detection by Atomic Absorption Spectrometry. In: Anal. Chem. 1994, 66, S.3900-3907; Fig.1,2		

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 9036/4 PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 08959	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/09/2000
(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 17/09/1999	
Anmelder ANALYTIK JENA AG et al.	

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.
☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
- ☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.
- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).
3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

- ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- ☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

- ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- ☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 1
- ☒ wie vom Anmelder vorgeschlagen
- ☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
- ☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.
- ☐ keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 G01N21/72

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 35 21 529 A (BERNDT HARALD DIPL CHEM DR) 17. Dezember 1987 (1987-12-17) Ansprüche; Abbildungen 5,6,8 Spalte 8, Zeile 42 - Zeile 61 ---	1,6,8
A	DE 28 05 137 A (BODENSEEWERK PERKIN ELMER CO) 4. Oktober 1984 (1984-10-04) Anspruch 41; Abbildung 1 ---	1
A	DE 27 45 148 A (BODENSEEWERK PERKIN ELMER CO) 11. Dezember 1980 (1980-12-11) das ganze Dokument ---	1,2
A	DE 26 40 285 A (BODENSEEWERK PERKIN ELMER CO) 22. November 1984 (1984-11-22) Spalte 6, Zeile 28 - Zeile 47; Ansprüche; Abbildungen 1-3,6 ---	1,3,6
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. November 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15.02.01

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Erber

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 1 425 188 A (SHANDON SOUTHERN INSTR LTD) 18. Februar 1976 (1976-02-18) das ganze Dokument ---	1,2
A	EP 0 356 566 A (PERKIN ELMER CORP) 7. März 1990 (1990-03-07) Zusammenfassung Spalte 6, Zeile 11 - Spalte 7, Zeile 56; Ansprüche; Abbildungen 1-4 ---	1,2,6,7
A	EP 0 296 480 A (PERKIN ELMER CORP) 28. Dezember 1988 (1988-12-28) Spalte 6, Zeile 34 - Zeile 46; Ansprüche; Abbildungen 1-3 Zusammenfassung ---	1,3,12
A	CONVER T S ET AL: "New developments in thermospray sample introduction for atomic spectrometry" SPECTROCHIMICA ACTA, PART B, Bd. 52, 1997, Seiten 1087-1104, XP002901382 das ganze Dokument ---	1-3
A	KOROPCHAK J A ET AL: "Thermospray sample introduction to atomic spectrometry" CRITICAL REVIEWS IN ANALYTICAL CHEMISTRY, Bd. 23, Nr. 3, 1992, Seiten 113-141, XP002901383 das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen für dieselbe Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

/EP 00/08959

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3521529 A	02-01-1987	AU 583630 B	04-05-1989
		AU 5887886 A	18-12-1986
		DE 3671103 D	13-06-1990
		EP 0208901 A	21-01-1987
		US 4886359 A	12-12-1989
DE 2805137 A	09-08-1979	DE 2857729 C	05-01-1983
		GB 2013621 A,B	15-08-1979
		JP 54111885 A	01-09-1979
		US 4312591 A	26-01-1982
DE 2745148 A	12-04-1979	KEINE	
DE 2640285 A	09-03-1978	US 4147434 A	03-04-1979
GB 1425188 A	18-02-1976	KEINE	
EP 0356566 A	07-03-1990	AU 618121 B	12-12-1991
		AU 4094989 A	08-03-1990
		DE 3876803 D	28-01-1993
		DE 3876803 T	09-06-1993
		JP 2196947 A	03-08-1990
		US 4981356 A	01-01-1991
EP 0296480 A	28-12-1988	DE 3720289 A	29-12-1988
		AU 602098 B	27-09-1990
		AU 1817488 A	22-12-1988
		DE 3876018 A	24-12-1992
		DE 3876018 T	06-05-1993
		JP 1094243 A	12-04-1989
		JP 2633628 B	23-07-1997
		US 4895443 A	23-01-1990

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. März 2001 (29.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/22067 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: G01N 21/72

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08959

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. September 2000 (14.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 44 650.4 17. September 1999 (17.09.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): ANALYTIK JENA AG [DE/DE]; Kon-
rad-Zuse-Strasse 1, 07745 Jena (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERNDT, Harald

[DE/DE]; Auf der Bokkenbredde 48, 44287 Dortmund
(DE). GÁSPÁR, Attila [HU/HU]; Karoli G. u. 7. 1/3,
H-4032 Debrecen (HU).

(74) Anwälte: NIESTROY, Manfred; Geyer, Fehners & Part-
ner, Sellierstrasse 1, 07745 Jena usw. (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, KR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

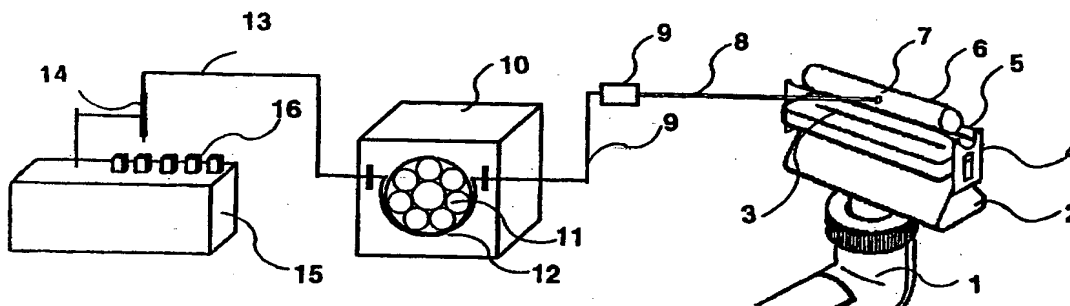
Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DEVICE FOR ATOMISING LIQUID SAMPLES

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG ZUM ATOMISIEREN VON FLÜSSIGEN PROBEN



(57) Abstract: The invention relates to a device for introducing samples and for atomising liquid samples for spectroscopic measurements. Said device comprises a tube furnace which has a flame-heated tube and an instrument for introducing a sample into said flame-heated tube. In a device of this type, a capillary tube is connected to the flame-heated tube via a sample introduction opening and a pump is provided for transporting a liquid sample through the capillary tube, whereby the sample is partially or completely vaporised in the capillary tube which acts as a thermospray and flows into the tube in this state. This device produces a significantly improved detection capability in the flame technique atom absorption spectrometry (flame-AAS) in relation to prior art, whereby particular advantages are produced in the handling of microsample quantities.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung zum Probeneintrag und zum Atomisieren von flüssigen Proben für spektroskopische Messungen, umfassend einen Rohrofen, der ein flammengeheiztes Rohr aufweist, und eine Einrichtung zum Einbringen einer Probe in das flammengeheizte Rohr. Bei einer Vorrichtung dieser Art ist eine Kapillare über eine Probeneintrittsöffnung mit dem flammengeheizten Rohr verbunden und es ist eine Pumpe zur Förderung einer flüssigen Probe durch die Kapillare vorgesehen, wobei die Probe in der als Thermospray wirkenden Kapillare teilweise oder ganz verdampft und in diesem Zustand in das Rohr einströmt. Diese Vorrichtung führt in der Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (Flammen-AAS) zu einem gegenüber dem Stand der Technik deutlich verbesserten Nachweisvermögen, wobei besondere Vorteile bei der Handhabung von Mikroprobenmengen gegeben sind.

5957560

WO 01/22067 A1

5

10 **Titel**

Vorrichtung zum Atomisieren von flüssigen Proben

Gebiet der Erfindung

- 15 Die Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung zum Atomisieren von flüssigen Proben für spektroskopische Messungen, umfassend einen Rohrofen, der ein flammengeheiztes Rohr aufweist, und eine Einrichtung zum Einbringen einer Probe in das flammengeheizte Rohr. Die erfindungsgemäße Vorrichtung führt in der Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (Flammen-AAS) zu einem gegenüber dem Stand der Technik deutlich verbesserten Nachweisvermögen, wobei besondere Vorteile bei der Handhabung von Mikroprobenmengen gegeben sind.
- 20

Stand der Technik

- Der Probeneintrag erfolgt bei der Flammen-AAS üblicherweise über ein in die Flamme eingeleitetes Aerosol, das mit Hilfe eines pneumatischen Zerstäubers erzeugt wird. Der nutzbare Anteil dieses Aerosols beträgt dabei im allgemeinen nur etwa 5 %, wodurch wertvolles Probenmaterial ungenutzt verloren geht und außerdem das Nachweisvermögen der Methode nicht voll genutzt werden kann. Die Probe gelangt gemeinsam mit den in der Zerstäuberkammer vorgemischten Flammengasen in den Flammenbereich, wodurch die Aufenthaltszeit im Absorptionsvolumen sehr gering ist. Die geringe Zerstäuberausbeute und die geringe Aufenthaltsdauer der Probe im Absorptionsvolumen führen zu einem Nachweisvermögen, das für viele analytische Aufgabenstellungen nicht ausreichend ist.
- 25
- 30

Neben diesem Standardprobeneintrag über pneumatische Zerstäuber sind in der wissenschaftli-

chen Literatur eine Vielzahl von Sondertechniken beschrieben. Eine Übersicht über den Stand der Technik des atomspektrometrischen Probeneintrags geben beispielsweise die Monographien von B. Welz und M. Sperling, „Atomabsorptionsspektrometrie“, Verlag Wiley-VCH, (1997), ISBN 3-527-28305-6 sowie von A. Montaser, „Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry“, (1998) Verlag
5 Wiley-VCH, ISBN 0-471-18620-1.

Ein bekannter Sonderprobeneintrag zur Atomspektrometrie, insbesondere für die ICP-Spektrometrie, ist die Aerosolerzeugung über eine Thermosprayanordnung. Dabei wird die Flüssigkeit im allgemeinen durch eine direkt oder indirekt elektrisch geheizte und temperaturgeregelter
10 Kapillare geleitet, wobei ein Teil der Flüssigkeit verdampft. Der entstehende Dampf treibt die vordere Front der Flüssigkeit als Aerosol aus der Kapillare hinaus. Diese Thermospray-Kapillare (TS-Kapillare) ersetzt den pneumatischen Zerstäuber. Die Länge der geheizten Strecke liegt üblicherweise zwischen 10 cm und 50 cm, wobei die Heizung gleichmäßig über die gesamte Länge erfolgt.

15 Bekannte TS-Anordnungen arbeiten in einem Temperaturbereich von 140°C bis 360°C. Wegen des hohen Fließwiderstandes erfolgt der Flüssigkeitstransport üblicherweise mit einer Hochdruckflüssigkeitschromatographiepumpe (HPLC-Pumpe). Eine Übersicht über die Wirkungsweise und den Einsatz des Thermosprays in der Atomspektrometrie geben zwei Review-Artikel a) J. A.
20 Koropchak and M. Veber, „Thermospray Sample Introduction to Atomic Spectrometry“, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 23, 113 -141 (1992), b) T. S. Conver, J. Yang and J. A. Koropchak, „New developments in thermospray sample introduction for atomic spectrometry“, Spectrochimica Acta, Part B, 52, 1087-1104 (1997).

25 Ein weiterer bekannter Sonderprobeneintrag bei der Atomspektrometrie beruht auf dem Prinzip der hydraulischen Hochdruckzerstäubung, wie in der Patentschrift DE 3521529 C2 beschrieben. Dabei wird die zu zerstäubende Flüssigkeit mit Hilfe einer speziellen Hochdruckzerstäubungsdüse mit einem Strömungsquerschnitt von weniger als $1,5 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ und mit einem Druck von mehr
30 als 3 MPa in ein Aerosol überführt, wobei der Druck mit einer handelsüblichen Hochdruckflüssigkeitschromatographie-Pumpe (HPLC-Pumpe) erzeugt wird.

Bei einem Anwendungsbeispiel der hydraulischen Hochdruckzerstäubung wurde der von der Hochdruckdüse erzeugte Aerosolstrahl über eine Distanz von einigen Zentimetern in ein flammgeheiztes Keramikrohr eingeleitet. Dabei wurde für die Bestimmung von Spuren von Blei eine

etwa 20-fache Empfindlichkeitssteigerung erreicht (H. Berndt, Fresenius J. Anal.Chem., Vol.331, (1988), p.321 - 323). Diese Empfindlichkeitssteigerung beruht im wesentlichen auf einer längeren Aufenthaltsdauer der Probe im Meßvolumen als bei den üblichen AAS-Messungen sowie dem verlustfreien Eintrag der Probe in das Rohr.

5

Im Gegensatz zum Eintrag von gasförmigen Proben jedoch wird der Eintrag von flüssigen Proben in ein flammenbeheiztes glühendes Rohr immer noch als ungelöst und schwierig angesehen, weil man die in der analytischen Chemie üblichen Probeneintragstechniken wegen der hohen Temperatur nicht anwenden kann. So würde etwa die Annäherung mit einer vorwiegend aus Kunststoff bestehende Dosierpipette sofort zu einer totalen Zerstörung der Pipette führen.

10

Der Gebrauch von flammenbeheizten Meßzellen, vorwiegend T-förmigen Quarzrohren, für atomabsorptionsspektrometrische Messungen ist ebenfalls Stand der Technik. Das bekannteste Beispiel hierfür sind die weit verbreiteten Hydridtechniken, wobei die gasförmigen Hydride der hydridbildenden Elemente (z. B. As, Se, Te, Sb) in die heiße Zelle eingeleitet werden. In dem Rohr werden die Hydride zersetzt und die Elemente über die Atomabsorptionsspektrometrie gemessen. Die Einleitung der gasförmigen Verbindungen in das glühende Rohr erfolgt über das seitliche Ansatzstück des Rohres. Die flammengeheizten Rohre werden zunehmend durch indirekt elektrisch geheizte Rohre ersetzt. Die Unterschiede der verschiedenen Meßzellen bestehen im wesentlichen in der Art der Heizung und in Details der Rohrgeometrie. Die Hydridtechnik wird in allen Monographien der Atomabsorptionsspektrometrie ausführlich beschrieben. Als Beispiel wird hier ebenfalls das umfangreiche Buch von B. Welz und M. Sperling, „Atomabsorptionsspektrometrie“, Verlag Wiley-VCH, (1997), ISBN 3-527-28305-6, angeführt.

15

20

Aufgrund der weiten Verbreitung der Einleitung gasförmiger Verbindungen in ein glühendes Rohr gibt es verhältnismäßig viele Veröffentlichungen hierzu; einige davon seien nachfolgend genannt und kurz zitiert.

25

In GB 14 25 188 wird ein flammengeheiztes Rohr mit seitlichem Anschluß beschrieben, in welches gasförmige Verbindungen eingeleitet werden. Mit DE 26 40 285 C2 wird eine Anordnung bestehend aus einem Reaktionsgefäß und einer geheizten Meßküvette offengelegt, bei der in dem Reaktionsgefäß durch chemische Reaktionen (unter Zugabe von Reagentien) gasförmige Verbindungen gebildet und dann von dort in eine beheizbare Meßküvette eingeleitet werden.

30

DE 27 45 148 B2 beschreibt eine Modifikation einer Meßküvette, wie sie in den vorstehenden Anmeldungen GB 14 25 188 und DE 26 40 285 C2 benutzt wird. Hier weist das Rohr in seinem mittleren Bereich einen Anschluß zum Einleiten eines Meßgases auf.

5 Der DE 28 05 137 C2 ist eine Vorrichtung zur automatisierten Flüssigkeitszufuhr zu einem pneumatischen Zerstäuber eines Atomabsorptionsspektrometers zu entnehmen. Die Flüssigkeit wird wie üblich in einer Kammer zerstäubt, von der dann nur ein geringer Anteil des Aerosols in die Flamme transportiert wird. Es handelt sich somit um eine ganz normale Flammen-Atomabsorptionsmeßanordnung mit automatisierter Probenzufuhr. Eine Besonderheit besteht hier
10 lediglich darin, daß die Probe in einen Trichter abgelegt wird, aus dem sie von dem Zerstäuber angesaugt wird. Hierdurch kann man auch in der Flammen-AAS eine automatisierte Mikroprobenaufgabe betreiben.

In DE 35 21 529 A1 wird als eine besondere Art der Zerstäubung die hydraulische Hochdruckzerstäubung genutzt. Dabei wird eine flüssige Probe über eine Hochdruckdüse mit einem Mindestdruck von 30 bar zerstäubt. Der nutzbare Aerosolanteil ist zwar höher als bei anderen Zerstäubungen, wie etwa bei der pneumatischen Zerstäubung, allerdings jedoch reicht auch das hierdurch erzielte, bessere Nachweisvermögen oftmals nicht aus, um geringe Elementspurenkonzentrationen, wie sie häufig in der Routineanalytik vorkommen, zu bestimmen.

20 Flammenbeheizte Rohre werden auch bei den sogenannten „atom trapping“-Techniken benutzt. Hierbei wird die Probe wie üblich über einen pneumatischen Zerstäuber und einer Gasmischkammer dem Brennerkopf des AAS-Spektrometers zugeführt. Auf dem Brennerkopf ist ein geschlitztes Quarzrohr angeordnet, in welchem ein Teil der Flamme für eine kurze Zeit aufgestaut wird.
25 Hierdurch wird für etwa 6 Elemente eine relativ geringfügige Verbesserung des Nachweisvermögens erreicht. Als ein typisches Beispiel aus der Vielzahl der Originalarbeiten zu den „atom trapping“-Techniken wird der Beitrag von R. Keil genannt „Verbesserung der Empfindlichkeit in der Flammen-Atomabsorptions-Analyse durch Einsatz eines Quarzrohres mit Längsschlitz in den Atomisierungsraum“ Fresenius Z. Anal.Chem. (1984) 319: 391-394. Eine ausführliche Übersicht
30 über diese Technik liefert ein Review-Artikel von H. Matusiewicz, Spectrochimica Acta B, 52 (1977) 1711 - 1736.

Beschreibung der Erfindung

Ausgehend von dem dargelegten Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, die temperaturbedingten Probeneintragsprobleme zu überwinden und einem flammenbeheizten Rohrofen die flüssigen Proben diskontinuierlich oder kontinuierlich mit hoher Effizienz zuzuführen.

Erfindungsgemäß ist bei einer Vorrichtung der eingangs genannten Art in dem Rohr eine Probeneintrittsöffnung vorhanden, zu der eine Kapillare führt, die Kapillare ist an ihrem rohrseitigen Ende gemeinsam mit dem Rohr flammengeheizt und es ist eine Pumpe zur Förderung einer flüssigen Probe durch die Kapillare vorgesehen, wobei die Probe in der als Thermospray wirkenden Kapillare teilweise oder ganz verdampft und in diesem Zustand in das Rohr einströmt.

Dabei sind die Kapillare und das flammengeheizte Rohr in bezug auf einen Brennerkopf, aus dem die heizende Flamme austritt, so positioniert, daß sowohl die Kapillare als auch das Rohr durch die Flammen geheizt werden.

Indem auf diese Weise das Thermosprayprinzip für die Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie nutzbar gemacht wird, gelingt problemlos und mit hoher Effizienz sowohl der diskontinuierliche als auch der kontinuierliche Flüssigkeitsprobeneintrag in ein glühend heißes Rohr. Auf diese Weise wird die gesamte Probensubstanz direkt in das Meßvolumen eingetragen und damit eine wesentlich höhere Effizienz gegenüber dem Probeneintrag über einen pneumatischen Zerstäuber mit Zerstäuberkammer erreicht.

Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn das Rohr so positioniert ist, daß es über seine volle Länge geheizt wird. Es kann auch vorteilhaft sein, den starken Temperaturgradienten am ofenseitigen Ende der Kapillare zu senken, um beispielsweise eine gleichförmigere Verdampfung zu erzielen. Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, daß die Kapillare über einige Zentimeter Länge mit einem Metallzylinder größeren Durchmessers ummantelt wird. Hierdurch wird über die Wärmeleitfähigkeit des Metallmantels der geheizte Teil der Kapillare größer und der Temperaturgradient geringer.

Dazu ist eine gegen die Flammengase und bei hohen Temperaturen auch gegen Säuren möglichst beständige Kapillare in eine seitlich im Rohrofen befindliche Bohrung eingeführt, wobei ein möglichst guter Berührungskontakt zwischen Kapillare und Rohrofen sich als günstig

erwiesen hat. Hierdurch wird das Ende der Kapillare sowohl durch die Flammengase als auch durch einen direkten Wärmeübergang vom Rohrofen auf die Kapillare geheizt. Durch diese Art der Erwärmung entfällt die bei den Thermospraytechniken notwendige, separate Heizung der Kapillare. Die zu zerstäubende bzw. zu verdampfende Flüssigkeit wird der Kapillare über eine
5 Pumpe zugeführt, wobei durch den geringen Fließwiderstand dieser Anordnung bereits eine Niederdruckpumpe, z. B. eine peristaltische Schlauchpumpe, einen ausreichenden Förderdruck liefert.

10 In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung sind die Kapillare und das Rohr mechanisch fest miteinander verbunden. Auch ist eine Ausgestaltung denkbar, bei der die Kapillare mit einer zusätzlichen Heizquelle, z.B. einer Elektroheizung, verbunden ist.

Die Kapillare sollte mit einem Innendurchmesser zwischen 0,02 mm und 2 mm ausgeführt sein und aus einem chemisch weitestgehend resistenten und temperaturbeständigen Metall, einer
15 chemisch weitestgehend resistenten und temperaturbeständigen Metallegierung, Keramik oder Kieselglas bestehen. Bei zylindrischen Kapillaren aus Kieselglas oder Keramik kann es von Vorteil sein, wenn sie von einem Zylindermantel aus Metall oder einer Metallegierung umgeben sind.

20 Auch das flammengeheizte Rohr des Rohrofens sollte aus einem chemisch weitestgehend resistenten und temperaturbeständigen Metall, einer chemisch weitestgehend resistenten und temperaturbeständigen Metallegierung, aus Keramik oder aus Kieselglas gefertigt sein.

In besonderen, ebenfalls vorteilhaften Ausgestaltungen der Erfindung ist der Brennerkopf als Schlitzbrenner ausgeführt und die Pumpe ist als kontinuierlich fördernde peristaltische Ein- oder
25 Mehrkanalpumpe, als Gasdruckpumpe, als Kolbenpumpe oder als Membranpumpe ausgebildet.

Ist eine Membranpumpe vorgesehen, ist es empfehlenswert, dieser einen Pulsationsdämpfer nachzuordnen. Damit wird erreicht, daß der Nachteil der Pulsation des Flüssigkeitsstromes, der für Membranpumpen charakteristisch ist, aufgehoben wird. Ein ganz einfacher Pulsationsdämpfer kann z. B. aus einem hochelastischen Silikonschlauch mit einem Volumen von ca. 100 ml und
30 einem nachgeschalteten Restriktor von 6 bar Gegendruck, z.B. einem feinen Kapillarschlauch oder einem Ventil, bestehen. Erprobt wurde z.B. eine Membranpumpe mit einer Förderkapazität von ca. 100 ml/min bei einem Förderdruck von 6 bar. Die Hauptmenge der Flüssigkeit wird in einem Rücklauf über den Silikonschlauch und die (als Arbeitswiderstand wirkende) Restriktorka-

pillare zur Ansaugseite der Pumpe zurückgeführt. Zwischen dem Silikonschlauch und Restriktor-
kapillare befindet sich ein T-Stück zur Splittung des Flüssigkeitsstromes. An dieser Stelle wird
für das Thermospraysystem benötigte Fördermenge durch einen weiteren Restriktor, ebenfalls
beispielsweise ein Stück Kapillarschlauch, auf die gewünschte Flußrate, z. B. 1 ml/min, einge-
stellt.

Im Rahmen der Erfindung liegt es weiterhin, daß zwischen der Pumpe und der Kapillare eine
Probenaufgabeeinrichtung in Form eines manuellen Probenaufgabeventils oder eines Proben-
wechslers mit einem automatischen Probenaufgabeventil angeordnet ist. Dabei kann der Pro-
benwechsler mit einer Ansteuerschaltung zum zeitgesteuerten Probenwechsel gekoppelt sein.

Außerdem kann zwischen der Probenaufgabeeinrichtung und der Kapillare auch noch eine Trenn-
oder Anreicherungssäule eingefügt sein. Das flammengeheizte Rohr des Rohrofens kann neben
der Probeneintrittsöffnung und zwei Endöffnungen mit mindestens einer weiteren, in Richtung
zum Brennerschlitz orientierten Öffnung versehen sein. Weiterhin liegen Ausgestaltungen im
Rahmen der Erfindung, bei denen das flammengeheizte Rohr neben der Probeneintrittsöffnung
und den beiden Endöffnungen mindestens eine zusätzliche Öffnung aufweist, die vom Brenner-
schlitz abgewandt ist. Damit wird eine teilweise Querdurchströmung des Rohres mit den Flam-
mengasen erreicht.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Einige Ausführungsbeispiele der Erfindung sollen anhand folgender Zeichnungen näher erläutert
werden:

Fig.1 zeigt den schematischen Aufbau eines erprobten, automatisierten Thermospray-Pro-
beneintrages in einen flammenbeheizten Rohrofen.

Fig.2 zeigt eine Anordnung ähnlich der in Fig.1, wobei die Probe auf der Druckseite der
Pumpe mit Hilfe eines Probenaufgabeventils in einen Trägerstrom injiziert wird.

Fig.3 zeigt den Ersatz des manuellen Probenaufgabeventils durch einen HPLC-Probenwechsler
für eine automatisierte Probenaufgabe.

Fig. 4 zeigt eine Anordnung bei der die Probenflüssigkeit mit Hilfe eines Probenaufgabeventils
in den Trägerstrom injiziert wird, wobei für den Flüssigkeitstransport eine Gasdruck-
pumpe eingesetzt wird.

Fig. 5 zeigt eine Anordnung ähnlich der in Fig.4, wobei jedoch eine HPLC-Pumpe eingesetzt wird.

Fig.6 zeigt einen Ausschnitt aus Fig.2, 3, 4 oder 5, wobei zwischen dem Probenaufgabeeventil eine (Niederdruck)-Trenn- oder Anreicherungssäule eingefügt ist.

5 Fig.7 zeigt eine Ausführungsform des flammenbeheizten Rohres mit zusätzlichen Bohrungen.

Fig.8 zeigt die Signale einer Cadmium-Bestimmung aus kleinen Probenmengen mit einer Anordnung nach der Erfindung.

Fig.9 zeigt einen Empfindlichkeitsvergleich einer Blei-Bestimmung zwischen einer Meßanordnung nach der Erfindung und der konventionellen Flammen-AAS.

10

Ausführliche Beschreibung der Zeichnungen

Fig.1 zeigt den schematischen Aufbau eines erprobten, automatisierten Thermospray-Probeneintrages in einen flammenbeheizten Rohrofen. Mit 1 ist eine Standard-Gasmischkammer eines
15 Flammen-Atomabsorptionsspektrometers bezeichnet, 2 ist der zugehörige AAS-Schlitzbrennerkopf mit einem Brennerschlitz 3 von ca. 10 cm Schlitzlänge, an dessen zwei Seiten je ein verstellbarer Halter 4 montiert ist, der seinerseits jeweils zwei Stifte 5 trägt. Auf den Stiften 5 liegt das Rohr 6 auf, welches in seiner Mitte die Bohrung 7 aufweist. Der Bohrungsdurchmesser beträgt beispielsweise ca. 1,6 mm. In diese Bohrung 7 ist das Ende einer ca. 15 cm langen und
20 im Außendurchmesser 1/16" (1,58 mm) betragenden Standard-Hochdruckflüssigkeitschromatographie-Kapillare (HPLC-Kapillare) 8 eingepreßt. Das Kapillarende kann dabei bündig mit dem Rohrrinnern abschließen oder aber etwa 1 mm weit in das Rohinnere hineinragen. Ein günstiger Innendurchmesser der Kapillare ist 0,6 mm. Im einfachsten Falle kann es sich um eine HPLC-Edelstahlkapillare handeln. Die Kapillare wird direkt durch die Flamme des Schlitzbrennerkopfes
25 sowie durch den Wärmeübergang am Preßsitz erhitzt. Hierdurch erreicht das Kapillarende die gleiche Temperatur wie der Rohrofen. Der Rest der Kapillare wird durch die Wärmeleitfähigkeit des Kapillarmaterials (Wärmeleitfähigkeit) erhitzt, wobei die im Innern der Kapillare transportierte Flüssigkeit als Gegenstromkühlung wirkt. Hierdurch besitzt die Kapillare 8 an der Seite des Flüssigkeitseintritts nur noch eine gering höhere Temperatur als die Umgebungstemperatur.
30 Während des Transportes durch die Kapillare wird die Flüssigkeit erwärmt und teilweise oder ganz verdampft und gelangt als Flüssig-Aerosol oder als überhitzter Dampf in den Rohrofen. Von ihrer Funktion her kann diese Kapillare als eine spezielle Ausführungsform eines Thermosprays betrachtet werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Erwärmung nur an einem Ende und nicht wie üblich über die gesamte Kapillarlänge erfolgt, daß keine eigene Heizungseinrichtung für die

Kapillare erforderlich ist, und daß ferner Temperaturen wesentlich über 500°C erreicht werden (z. B. ca. 900°C). Mit 9 werden handelsübliche Verbindungsmittel bezeichnet, die in analytischen Hochdruck- und Niederdruck-Fließsystemen eingesetzt werden (beispielsweise Schlauchverbinder (1/16" - 1/16"), dünne Kunststoffschläuche). Mit 10 wird eine typische Labor-Schlauchpumpe (peristaltische Pumpe) bezeichnet, die auf ihrer Primärseite über einen dünnen Schlauch 13 mit der Ansaugnadel 14 eines handelsüblichen Probenwechslers 15 verbunden ist. Die Förderleistung wird durch die Umdrehungsgeschwindigkeit des Pumpenkopfes 11 sowie dem Durchmesser des Pumpenschlauchs 12 bestimmt. Die Nadel 14 des Probenwechslers taucht zeitgesteuert in die Probengefäße 16 ein. Die aufgenommene Probenmenge wird bei einer vorgegebenen, konstanten Förderleistung der Pumpe über die Eintauchzeit der Nadel bestimmt. Mit dieser Anordnung werden die einzelnen Proben durch ein Luftpolster voneinander getrennt (segmented flow technique), wodurch die Proben unverdünnt (ohne Dispersion in einem Trägerstrom) zur (Thermospray-)Kapillare 8 gelangen. Dies führt zu einer höheren Empfindlichkeit bei der AAS-Messung, insbesondere bei Probenvolumina von nur wenigen Mikrolitern.

Die Verbindungsmittel 9 können entfallen, wenn das kalte Ende der Kapillare 8 direkt in das druckseitige Ende des Förderschlauchs 12 der Pumpe 10 eingepreßt werden kann. Dies war bei einer erprobten Anordnung gegeben.

Anstelle eines Preßsitzes als Verbindung von Kapillare 8 und Rohrofen 6 kann auch eine leichter auswechselbare Verbindung gewählt werden. Erprobt wurde eine Kapillare mit einem 2 mm vom Kapillarende entfernt aufgesetzten Dichtkegel aus Metall (HPLC-Standardverbindungszubehör, „Ferrules“), wobei der Durchmesser der Eintrittsöffnung 7 des Rohrofens 2 mm betrug und konisch aufgeweitet war. Die Kapillare kann aber auch berührungslos in den Rohrofen eingeführt werden. Dies wird beispielsweise mit einer 0,9 mm Kapillare (Innendurchmesser 0,6 mm) bei einer Eintrittsöffnung des Rohrofens von 2 mm erreicht. Es kann sich aber auch um eine feste Verbindung zwischen dem Rohrofen und der Kapillare handeln (T-Sück).

Vorteilhaft ist eine hochsäurebeständige Kapillare 8 aus einer Pt/Ir-Legierung, z. B. 75 % Pt / 25 % Ir, in HPLC-Standardabmessungen (z. B. 1/16" Außendurchmesser, 1 mm Innendurchmesser). Derartige Kapillaren werden als Sonderfertigung z. B. von den Firmen Degussa, Frankfurt a. M., sowie Hereaus, Hanau, angefertigt (erprobte Ausführung).

Kapillaren aus Kieselglas („Quarzglas,“) sind zwar säurebeständig, doch verformen sie sich unter der Einwirkung der Flammengase. Bekannt sind TS-Anordnungen mit Kieselglaskapillaren, bei denen die Kieselglaskapillare von einer elektrisch geheizten Edelstahlkapillare umgeben ist (oben genannte Review-Artikel von Koropchak et. al.). Für die Anordnung nach Fig.1 kann vorteilhafterweise auch eine Kieselglaskapillare eingesetzt werden, wenn sie zum Schutz gegen die unmittelbare Einwirkung der Flammengase und zur Wärmeübertragung mit einer Edelstahlkapillare ummantelt ist. Bei der ummantelten (äußeren) Kapillare kann es sich um ein Stück HPLC-Standardkapillare aus Edelstahl handeln (z. B. 1/16" Außendurchmesser und 0,3 mm bis 1 mm Innendurchmesser, wobei der Innendurchmesser der Mantelkapillare durch den Außendurchmesser der innen befindlichen Kieselglaskapillare bestimmt wird). Die Kapillare kann auch aus einer hochtemperatur- und hochsäurebeständigen Keramik bestehen. Derartige Kapillaren werden beispielsweise zur Drahtisolierung von Thermoelementen verwendet. Die Keramikkapillare kann auch ummantelt sein.

Anstelle der Probenzufuhr über einen Probenwechsler 15 kann auch eine manuelle Probenaufnahme erfolgen. Hierzu wird die Probe direkt von der Pumpe 10 über den Schlauch 12 aus einem Probenvorratsgefäß angesaugt.

Bei der Anordnung nach der Fig.2 erfolgt die Probenaufnahme mit Hilfe eines zwischen der Pumpe 17 und der Kapillare 8 befindlichen Probeninjektionsventils 18. Aus einem Vorratsbehälter 19 saugt die Pumpe 17 über eine Schlauchverbindung 20 eine Trägerflüssigkeit 21 kontinuierlich an und transportiert sie druckseitig über Verbindungsmittel 9 zum Ventil 18 und dann weiter zur Kapillare 8. Die Trägerflüssigkeit 21 ist z. B. Wasser. Es kann sich aber auch um organische Lösungsmittel oder deren Mischungen mit Wasser handeln. Durch Umschalten des Ventils 18 wird die in der Probenschleife 22 enthaltene Probe in den Trägerstrom eingebettet und mit diesem zur Kapillare 8 befördert. Das in der Kapillare entstehende Aerosol strömt in den Rohrofen 6, entsprechend den Erläuterungen zur Fig.1. Die Probenmenge wird durch die Größe der Probenschleife 22 vorgegeben. Werden totvolumenarme Verbindungsmittel 9 benutzt, z. B. HPLC-PEEK-Kapillaren mit geringem Innendurchmesser, so gelangt die Probe weitgehend unverdünnt zur Kapillare 8.

Zwischen dem Ventil 18 und der Kapillare 8 kann typisches Fließinjektionszubehör zur online-Probenvorbereitung, z. B. Mikrosäulen, eingefügt werden. Anstelle der Einkanal-Schlauchpumpe 17 kann auch eine Mehrkanal-Schlauchpumpe benutzt werden. Es können aber auch zwei

oder mehrere Einkanalpumpen eingesetzt werden, deren Flüssigkeitsströme vor der Kapillare 8 zusammengeführt werden. Hierdurch können viele, bekannte Kopplungen von Fließinjektionstechniken oder „Continuous Flow“-Techniken mit der Flammen-AAS, die bisher über den pneumatischen Zerstäuber mit seiner geringen Effektivität erfolgten, erheblich verbessert genutzt werden, z. B. Trennungen, Anreicherungen, automatische Kalibrierungen. Eine Übersicht über die Vielfalt der Kopplungstechniken sind z. B. in folgenden Büchern enthalten a) J. L. Burguera, „Flow Injection Atomic Spectrometry“ (1989), Verlag Marcel Dekker, Inc. New York, ISBN 0-8247-8059-0 b) J. Ruzicka und E. H. Hansen, „Flow Injection Analysis“, (1988), Verlag John Wiley Sons, New York, ISBN 0-471-81355-9.

Fig.3 zeigt schematisch eine Anordnung, bei der anstelle des manuellen Probenaufgabeeventils 18 aus Fig.2 ein handelsüblicher HPLC-Probenwechsler 23 eingesetzt wird, in welchem sich ein integriertes, automatisches Schaltventil 24 befindet. Die Probenschlaufe 25 dieses Ventils wird mit Hilfe einer im Probenwechsler enthaltenen Spritzenpumpe gefüllt. Der Trägerstrom gelangt von der Pumpe 17 (Fig.2) über Verbindungsmittel 9 zum Ventil 24 und über weitere Verbindungsmittel 9 zur Kapillare 8. Erprobt wurde die Anordnung mit einem HPLC-Probenwechsler der Fa. Wissenschaftliche Gerätebau, Dr. Knauer GmbH. Berlin. Der Probenwechsler liefert ferner ein elektrisches Signal, mit dem die Datenverarbeitung des Spektrometers oder andere Vorgänge gestartet werden können. Mit dieser Anordnung ist ebenso wie mit der Anordnung nach Fig.1 ein automatisierter Analysenablauf möglich.

Fig.4 zeigt eine Anordnung mit einer Gasdruckpumpe 26. Mit diesem Pumpentyp läßt sich auf einfache Weise ein höherer Druck als mit einer Schlauchpumpe sowie eine pulsationsfreie Förderung der Flüssigkeit erreichen. Der zylinderförmige, aus Kunststoff gefertigte Niederdruckbehälter 27 ist mit einem Deckel 28 verschlossen. Über die verschließbare Öffnung 29 kann die Trägerflüssigkeit 30 eingefüllt werden. Über das pneumatische Ventil 31 wird dem Behälter 27 das Druckgas zugeführt. Im einfachsten Fall handelt es sich dabei um Preßluft. Die Druckkontrolle erfolgt über das Manometer 32. Zur Entlüftung dient das Ventil 33. Die Trägerflüssigkeit 30 gelangt über eine 1/16" HPLC-Kapillare aus PEEK 34 zum Probeninjektionsventil 18, wobei dieses manuelle Ventil auch hier durch einen HPLC-Probenwechsler 23 mit dem eingebauten Ventil 24 (Fig. 3) ersetzt werden kann. Vom Ventil 18, 24 gelangt die Flüssigkeit über Verbindungsmittel 9 zur Kapillare 8.

Erprobt wurde sowohl der Einsatz eines einfachen, kommerziellen 2 Liter- oder 4 Liter-Flüssigkeits-Druckbehälters aus Kunststoff, wie er beispielsweise in Ionenchromatographie zum Transport von Waschflüssigkeiten benutzt wird (DIONEX Corp., Sunnyvale, CA, USA, Art.-Nr. 39163 bzw. 39164, max. Druck 10 psi (0,07MPa)), als auch eine Eigenbaugasdruckpumpe mit
5 einem Flüssigkeitsvorrat von ca. 2,5 l und einem maximalen Arbeitsdruck von 1 MPa, wie sie schematisch in der Fig.4 dargestellt ist. Ein höherer Gasdruck ist vorteilhaft, wenn durch Hinzufügen einer analytischen Trennsäule zwischen dem Ventil 18, 24 und der Kapillare 8 eine Niederdruckchromatographie betrieben werden soll.

10 Fig. 5 ist mit Ausnahme der benutzten HPLC-Kolbenpumpe 35 identisch mit der Anordnung nach Fig.2. Das manuelle Probenaufgabeventil 18 kann auch hier zur Automatisierung durch den HPLC-Probenwechsler 23 (Fig.3) ersetzt werden. Der Einsatz einer HPLC-Pumpe ist dann sinnvoll, wenn die Anordnung nach der Erfindung gleichzeitig für eine Online-HPLC-Trennung verbunden mit einer nachweisstärkeren Elementbestimmung genutzt werden soll.

15 Fig.6 zeigt einen Ausschnitt aus der Fig.2, Fig.4 oder Fig.5, bei dem zwischen dem Probenaufgabeventil 18 und der Kapillare 8 zusätzlich eine analytische Trenn- oder eine Anreicherungssäule 36 eingefügt ist. Hierbei kann das manuelle Ventil 18 ebenfalls durch den HPLC-Probenwechsler 23 (Fig.3) ersetzt sein, wodurch eine automatisierte Chromatographie möglich wird.

20 Fig.7 zeigt eine Ausführungsform des flammenbeheizten Rohres 6. Durch die Verdampfung der Aerosoltropfen im Innern des Rohres 6 nimmt die Temperatur ab, insbesondere bei höheren Probenflußraten, was sich nachteilig auf die Empfindlichkeit sowie auf die Anzahl der mit der Atomabsorptionsspektrometrie bestimmbaren Elemente auswirkt. Für die atomabsorptionsspektrometrischen Messungen sollte die Temperatur im Rohrinernen möglichst hoch sein. Die
25 Rohrintemperatur kann deutlich erhöht werden, wenn das Rohr neben der Eintrittsöffnung 7 und den Öffnungen an den beiden Enden 37 zusätzliche, zum Brennerschlitz 3 ausgerichtete Bohrungen 38 aufweist. Eine erprobte Anordnung besaß sechs Bohrungen von je 3 mm Durchmesser. Anstelle der Bohrungen kann es sich aber auch um einen (oder mehrere) Schlitz(e) zum
30 Eintritt der Flammengase handeln. Die Flammengase dienen nicht nur zur Temperaturerhöhung, sondern sorgen zusätzlich für eine reduzierende Atmosphäre im Innern des Rohrs. Das Rohr kann auch noch weitere, nach oben gerichtete Bohrungen 39 oder anders geformte Öffnungen, z. B. Schlitze, aufweisen, um eine teilweise Querdurchströmung des Rohres mit den Flammengasen zu erreichen. Bei dem Rohr kann es sich ferner um ein Quarzrohr mit zwei Schlitzen handeln,

wie es von der Fa. Varian, Australien, für das Aufstauen der Flammengase benutzt wird. Dieses Quarzrohr erhält eine zusätzliche seitliche Bohrung von 1,7 mm, in welche dann die Kapillare 8 hinein ragt.

- 5 Der mit einer Anordnung nach der Erfindung erzielbare Fortschritt wird an zwei Beispielen gezeigt.

Fig.8 zeigt am Beispiel der Cadmiumbestimmung mit einer Anordnung entsprechend Fig.2, daß auch aus kleinen Probemengen, z. B. 2,5 µl, und bei gleichzeitig kleinen Konzentrationen ein gut
10 auswertbares AAS-Signal erhalten wird. Gemessen wurde jeweils eine Cadmiumkonzentration von 10 ng/ml. Mit 40 ist eine Zeitachse in Minuten bezeichnet. Ein Probenvolumen von 2,5 µl führt zu dem Signal 41, Probenvolumen von 10 µl, 50 µl und 200 µl führen zu den mit 42, 43 bzw. 44 bezeichneten Signalen. Die absolute Probenmenge zur Erzeugung des Signals 41 beträgt
15 25 pg.

Fig. 9 zeigt am Beispiel der Bestimmung von Blei in Wasser den Gewinn an Empfindlichkeit im Vergleich zur konventionellen Flammen-AAS. Mit 45 ist eine Zeitachse in Minuten bezeichnet. Das Signal 46 wurde mit einer Anordnung entsprechend der Fig.2 erhalten, wobei das Probenvolumen 10 µl und die Bleikonzentration 0,2 µg/ml betrug. Mit 47 ist das Signal der Messung
20 mit der konventionellen Flammen-AAS einer Probe mit der gleichen Bleikonzentration (0,2 µg/ml) bezeichnet, wobei wegen des größeren Probenbedarfs der konventionellen Technik das 10-fache Probenvolumen (100 µl) eingesetzt wurde. Mit 48 ist ein Signal einer Messung mit der konventionellen Flammen-AAS bezeichnet, wobei das Probenvolumen ebenfalls 100 µl betrug, die Bleikonzentration jedoch um das 10-fache erhöht wurde (2 µg/ml). Das Signal 46 entspricht einer
25 absoluten Bleimenge von 2 ng (10 µl Probenvolumen mit 0,2 µg/ml Pb). Die mit der konventionellen Flammen-AAS gemessenen Signale 47 und 48 entsprechen einer absoluten Bleimenge von 20 ng (100 µl Probenvolumen mit 0,2 µg/ml Pb) bzw. 200 ng (100 µl Probenvolumen mit 2 µg/ml Pb).

5

Patentansprüche

1. Vorrichtung zum Atomisieren von flüssigen Proben für spektroskopische Messungen, mit einem Rohrofen, der ein flammengeheiztes Rohr (6) aufweist, und mit einer Einrichtung zum Einbringen einer Probe in das Rohr (6), **dadurch gekennzeichnet**, daß
10 – in dem Rohr (6) eine Probeneintrittsöffnung (7) vorhanden ist, zu der eine Kapillare (8) führt,
– die Kapillare (8) an ihrem dem Rohr (6) zugewandten Ende gemeinsam mit dem Rohr (6) flammengeheizt ist und
– eine Pumpe zur Förderung einer Probe durch die Kapillare (8) vorgesehen ist, wobei die
15 Probe in der als Thermospray wirkenden Kapillare (8) teilweise oder ganz verdampft und in diesem Zustand in das Rohr (6) einströmt.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapillare (8) und das
20 Rohr (6) mechanisch fest miteinander verbunden sind.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapillare (8) mit einer zusätzlichen Heizquelle verbunden ist.
4. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der
25 Brennerkopf (2), das Rohr (6) und die Kapillare (8) in bezug aufeinander so positioniert sind, daß das Rohr (6) über seine volle Länge und die Kapillare (8) lediglich an ihrem dem Rohr (6) zugewandten Ende geheizt wird.
5. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die
30 Kapillare (8) mit einem Innendurchmesser zwischen 0,02 mm und 2 mm ausgeführt ist.
6. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapillare (8) aus einem chemisch weitestgehend resistenten und temperaturbeständigen

Metall, einer chemisch weitestgehend resistenten und temperaturbeständigen Metallegierung, Keramik und/oder Kieselglas besteht.

- 5 7. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapillare (8) zylindrisch ausgebildet ist und einen aus Keramik oder Kieselglas bestehenden inneren und einen aus Metall oder einer Metallegierung bestehenden äußeren Zylindermantel aufweist.
- 10 8. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das flammengeheizte Rohr (6) des Rohrofens aus einem chemisch weitestgehend resistenten und temperaturbeständigen Metall, einer chemisch weitestgehend resistenten und temperaturbeständigen Metallegierung, aus Keramik und/oder aus Kieselglas besteht.
- 15 9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Flammenheizung mittels eines Brennerkopfes (2) erfolgt, der als Schlitzbrenner ausgeführt ist.
- 20 10. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Pumpe als kontinuierlich fördernde peristaltische Ein- oder Mehrkanalpumpe (10, 17), als Gasdruckpumpe (26), als Kolbenpumpe (35) oder als Membranpumpe ausgebildet ist.
11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine Membranpumpe mit einem Pulsationsdämpfer vorgesehen ist.
- 25 12. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Pumpe (17, 26, 35) und der Kapillare (8) eine Probenaufgabeeinrichtung in Form eines manuellen Probenaufgabeventils (18) oder eines Probenwechslers (23) mit einem automatischen Probenaufgabeventil (24) angeordnet ist.
- 30 13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein Probenwechsler (15) auf der Ansaugseite der Pumpe (10) vorhanden ist.
14. Vorrichtung nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Probenaufgabeeinrichtung und der Kapillare (8) eine Trenn- oder Anreicherungsäule (36) eingefügt ist.

15. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das flammengeheizte Rohr (6) des Rohrofens neben der Probeneintrittsöffnung (7) und zwei Endöffnungen (37) mindestens eine weitere Öffnung (38) besitzt, die zum Brennerschlitz (3) hin ausgerichtet ist.

5

16. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das flammengeheizte Rohr (6) des Rohrofens neben der Probeneintrittsöffnung (7) und zwei Endöffnungen (37) mindestens eine zusätzliche Öffnung (39) aufweist, die vom Brennerschlitz (3) abgewandt ist.

10

5

Zusammenfassung

Die Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung zum Probeneintrag und zum Atomisieren von flüssigen Proben für spektroskopische Messungen, umfassend einen Rohrofen, der ein flammengeheiztes Rohr aufweist, und eine Einrichtung zum Einbringen einer Probe in das flammenge-

10 heizte Rohr.

Bei einer Vorrichtung dieser Art ist eine Kapillare über eine Probeneintrittsöffnung mit dem flammengeheizten Rohr verbunden und es ist eine Pumpe zur Förderung einer flüssigen Probe durch die Kapillare vorgesehen, wobei die Probe in der als Thermospray wirkenden Kapillare

15 teilweise oder ganz verdampft und in diesem Zustand in das Rohr einströmt. Diese Vorrichtung führt in der Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (Flammen-AAS) zu einem gegenüber dem Stand der Technik deutlich verbesserten Nachweisvermögen, wobei besondere Vorteile bei der Handhabung von Mikroprobenmengen gegeben sind.

Fig.1

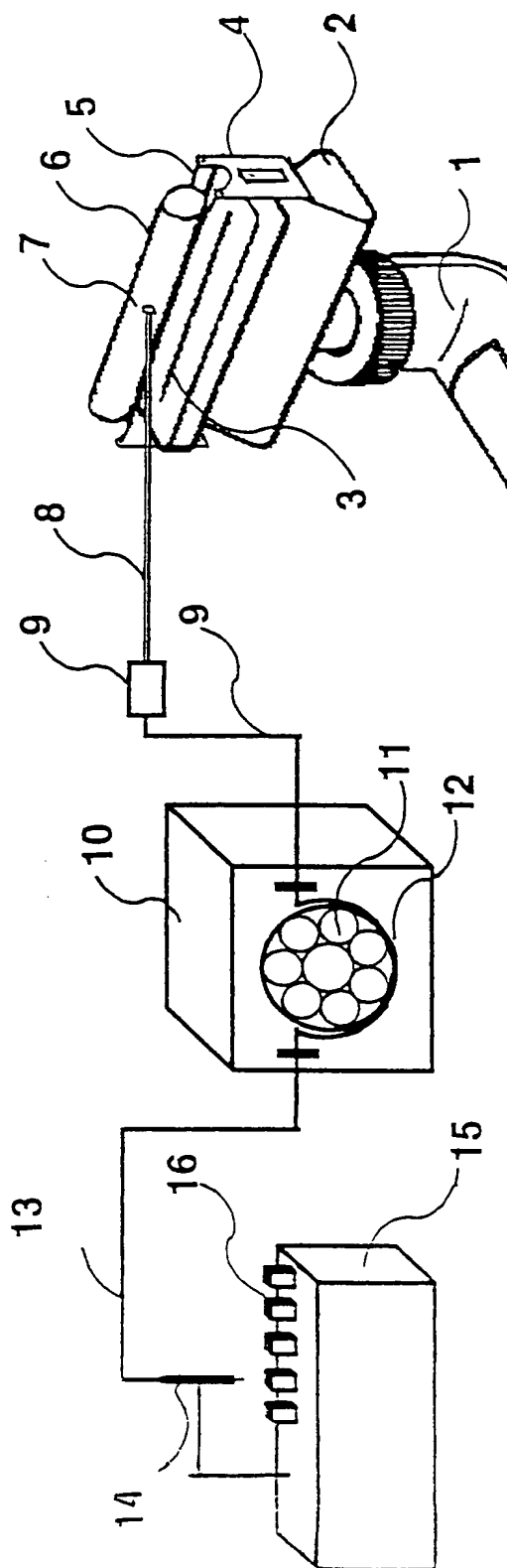
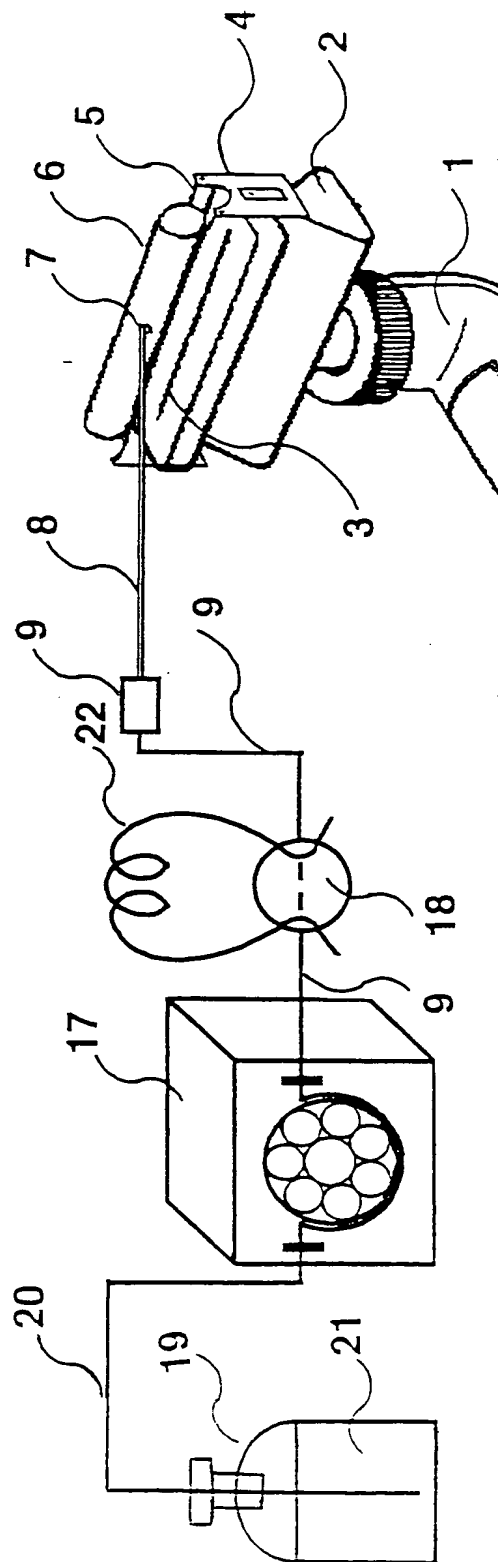


Fig.2



2/4

Fig.3

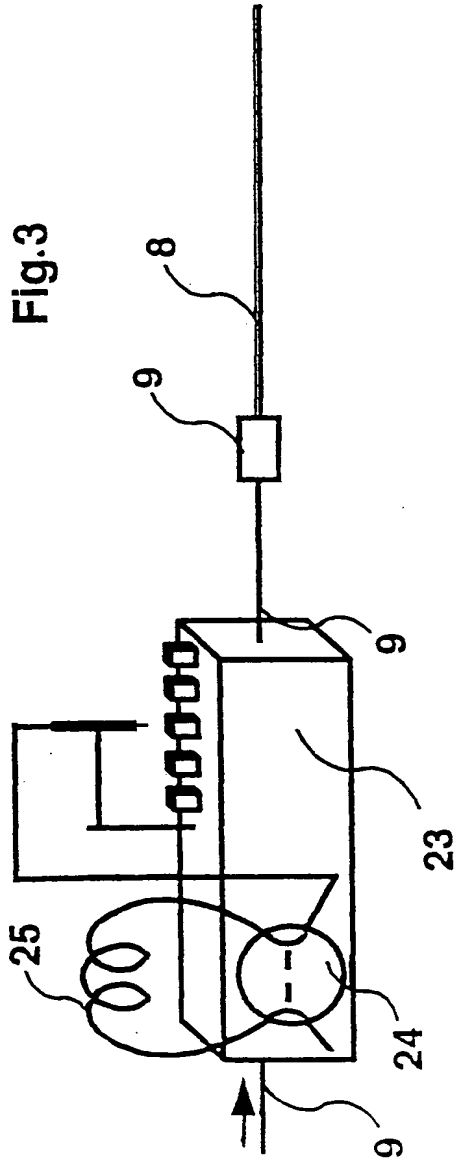
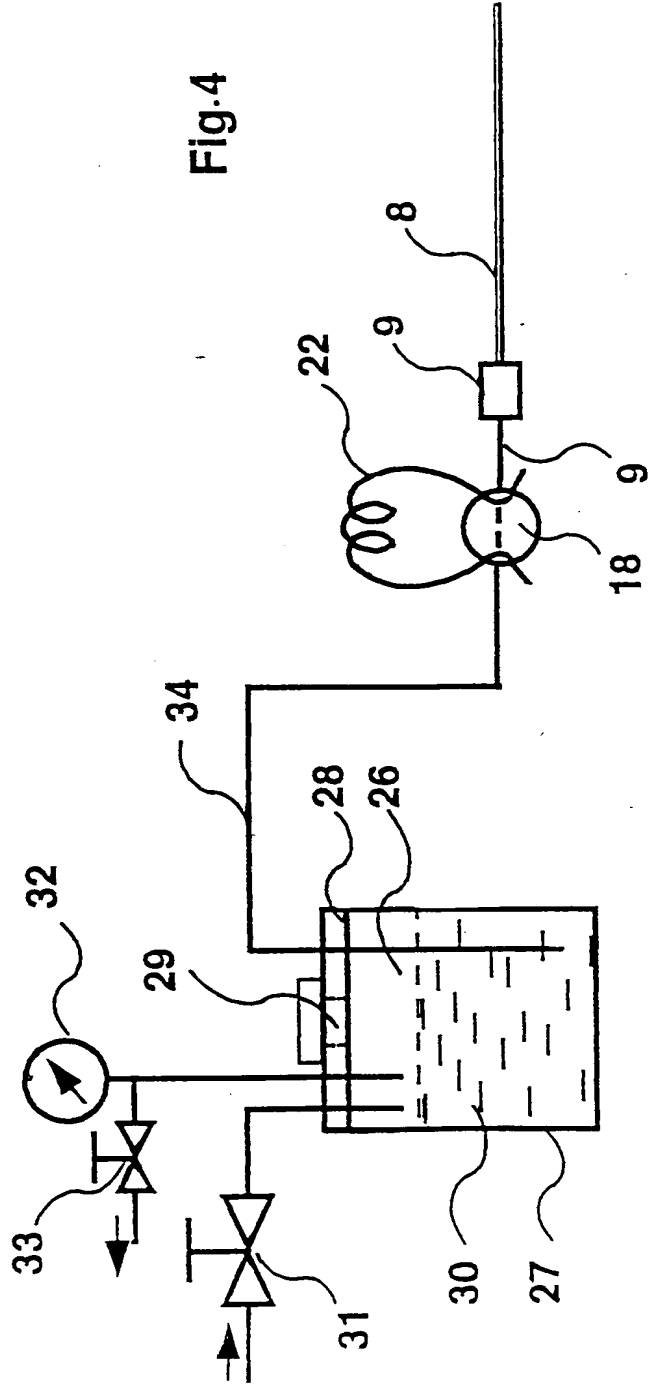
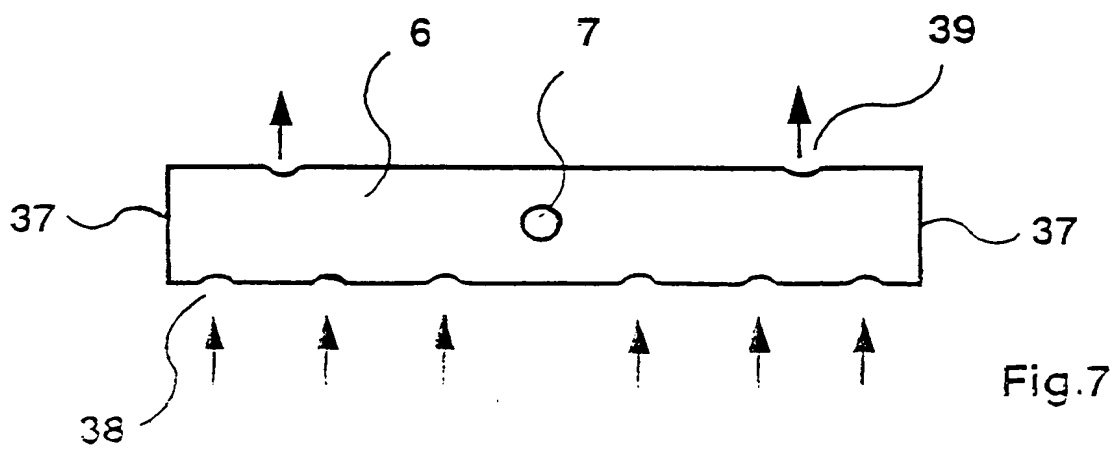
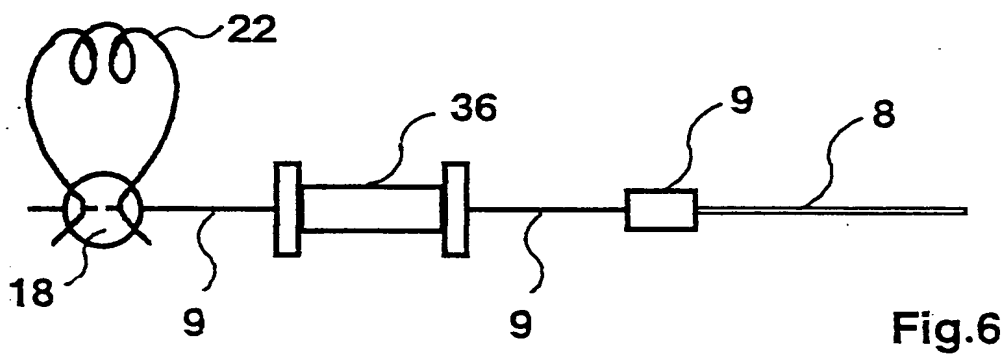
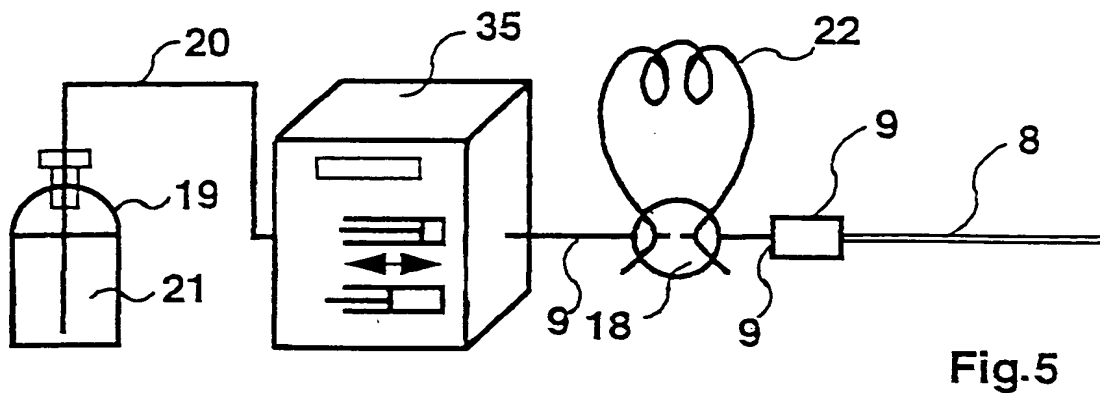


Fig.4



3/4



4/4

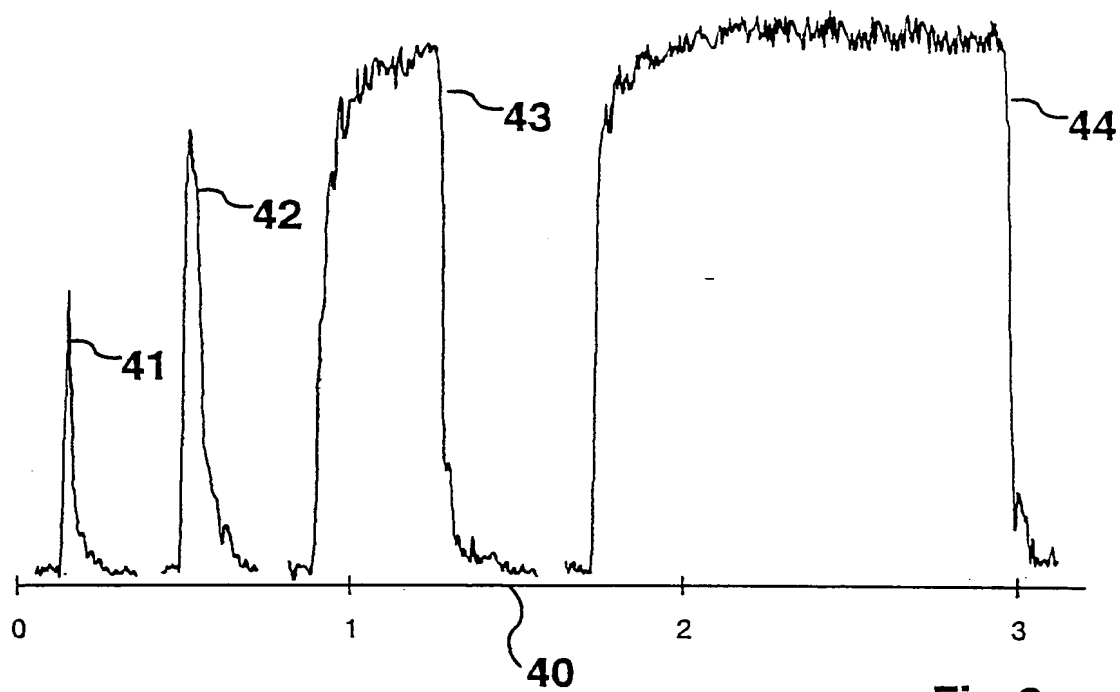


Fig.8

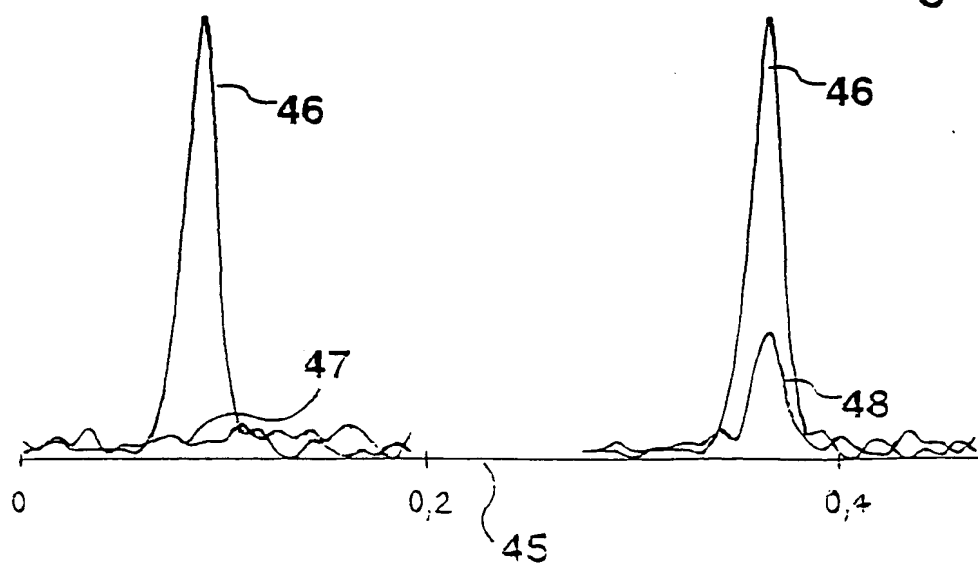


Fig.9